

## 公開特許公報

昭53—47439

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

C 08 K 5/34

C 09 B 25/00

識別記号

C A C

⑥日本分類

25(1) A 242

23 J 0

庁内整理番号

7144—48

6859—47

④公開 昭和53年(1978)4月27日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

④高分子材料の着色方法

②特 願 昭51—121848

②出 願 昭51(1976)10月13日

⑦発 明 者 長浜静男

日野市多摩平 6—13—21

同 島田恵造

日野市三沢850

⑦発 明 者 原田俊明

岩国市尾津町1丁目28—4

同 古賀政博

岩国市山手町2丁目9—2

⑧出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑧代 理 人 弁理士 前田純博

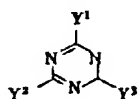
明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

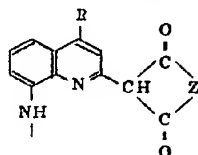
高 分 子 材 料 の 着 色 方 法

## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

高 分 子 材 料 を 一 般 式 (I)



..... (I)

但し、Y<sup>1</sup>は下記式で表わされる基を表わし

ここに R は、水素原子、又はメチル基、Z は 2 個のカルボニル基と、オルト位又はペリ位で結合しているフェニレン基又はナフチレン基を表わし、これらは非イオン置換基で置換されていてもよい。

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> は同一もしくは異なり、基 Y<sup>1</sup>, アルキルアミノ基、アリルアミノ基、及び置換アリルアミ

ノ基からなる群から、選ばれた一種の基を表わす。

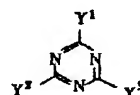
但し、Y<sup>2</sup> 或いは / 及び Y<sup>3</sup> が Y<sup>1</sup> である場合は、それらは互いに同一であつてもよく、異つていてもよい。

で示される化合物を用いて着色することを特徴とする高分子材料の着色方法。

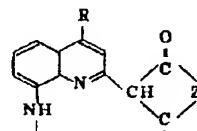
## 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は高分子材料の着色方法に関するものである。更に詳しくは高分子材料を特定の化合物を用いることによつて堅牢度の優れた黄色色調に着色する方法に関する。

この方法は高分子材料を一般式 (I)



..... (I)

但し、Y<sup>1</sup>は下記式で表わされる基を表わし

- 2 -

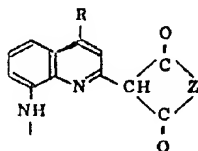
ここに R は、水素原子、又はメチル基、Z は 2 個のカルボニル基と、オルト位又はペリ位で結合しているフエニレン基又はナフチレン基を要わし、これらは非イオン化置換基で置換されていてもよい。

$Y^2, Y^3$  は同一もしくは異なり、基  $Y^1$ , アルキルアミノ基、アリルアミノ基、及び置換アリルアミノ基からなる群から、選ばれた一種の基を要わす。

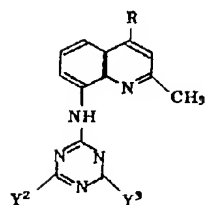
但し、 $Y^2$  或いは / 及び  $Y^3$  が  $Y^1$  である場合は、それらは互いに同一であつてもよく、異つていてもよい。

で示される 8-トリアジノ化合物を用いて着色することによつて達成される。

本発明に於いて使用される一般式 (I) で表わされる化合物は新規な化合物であり、三つの群れに大別される。即ち一つの分子内に下記式



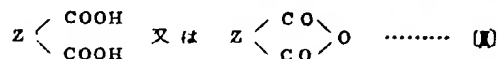
- 3 -



..... (II)

[但し、 $Y^2$  及び  $Y^3$  は前記定義に同じ。]

かくして得られた一般式 (I) の化合物と下記式 (III)



[但し、式中 Z は前記定義に同じ]

で表わされるジカルボン酸又はジカルボン酸無水物を加熱反応させることによつて基  $Y^1$  を 1 個有する群の化合物が製造される。

基  $Y^1$  を 2 個有する群の化合物も同様に 2 分子の 8-アミノキノルジン及び/又は 8-アミノ-2,4-ジメチルキノリンと 1 分子のアルキルアミン、アリルアミン又は置換アリルアミンとを 1 分子の塩化シアヌルと任意の順序で縮合させたのち、前記式 (I) で表わされるカルボン酸又はカルボン酸無水物を加熱反応させることによつて

- 5 -

(但し、R 及び Z は前記の通り)

で表わされる基  $Y^1$  を 1 個有する群及び 2 個或いは 3 個有する群である。基  $Y^1$  を 1 個有する群の化合物は例えば以下の方法により製造することが出来る。

すなわち 8-アミノキノルジン又は 8-アミノ-2,4-ジメチルキノリン 1 分子を 1 分子の塩化シアヌルと室温又は冷却下に反応させ、次いでアルキルアミン、アリルアミン及び置換アリルアミンから選ばれた同一もしくは異なる化合物 2 分子を 100℃以上の温度で縮合させるか、或は順序を逆にして先ずアルキルアミン、アリルアミン及び置換アリルアミンから選ばれた同一もしくは異なる化合物 2 分子を 1 分子の塩化シアヌルに縮合させ、次いで 8-アミノキノルジン又は 8-アミノ-2,4-ジメチルキノリン 1 分子を反応させて下記一般式 (I) で表わされる化合物とする。

- 4 -

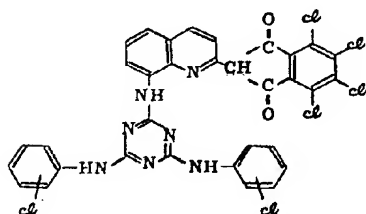
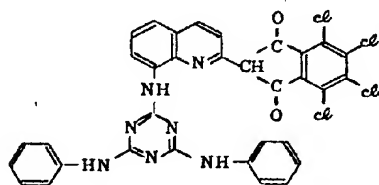
製造される。基  $Y^1$  を 3 個有する群の化合物は 3 分子の 8-アミノキノルジン或いは / 及び 8-アミノ-2,4-ジメチルキノリンと 1 分子の塩化シアヌルを縮合させたのち、前記式 (I) の化合物を加熱反応させることによつて製造される。

上記製造法において用いられるアルキルアミンの例としてはメチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、等の低級脂肪族アミン、シクロヘキシルアミン等の脂環族アミン等があげられる。又アリルアミン、置換アリルアミンの例としては、アニリン、o, m, p-クロルアニリン、2,4-ジクロルアニリン、3,5-ジクロルアニリン、o, m, p-ニトロアニリン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ナフチルアミン等の芳香族アミン等があげられる。又上記製造法において用いられる Z (COOH)<sub>2</sub> 又は Z (CO)<sub>2</sub>O の例としてはフタル酸、テトラクロルフタル酸、テトラブロムフタル酸、ナフタレン-1,2-ジカルボン酸、ナフタレン-2,3-ジカルボン酸、ナフタレン-1,8-ジカルボン酸及びそれらのハロ

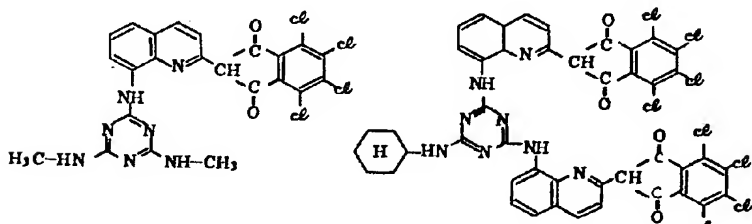
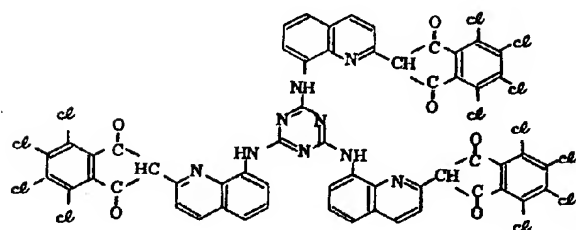
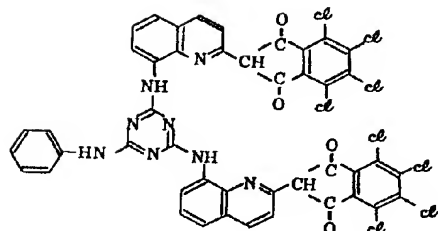
- 6 -

ゲン置換体と夫々に対応する酸無水物があげられる。

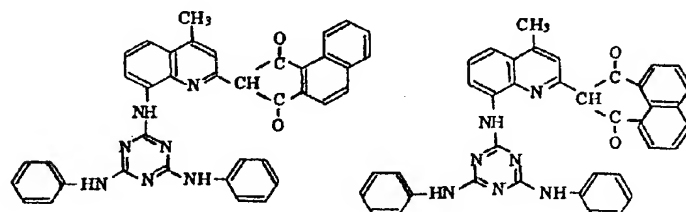
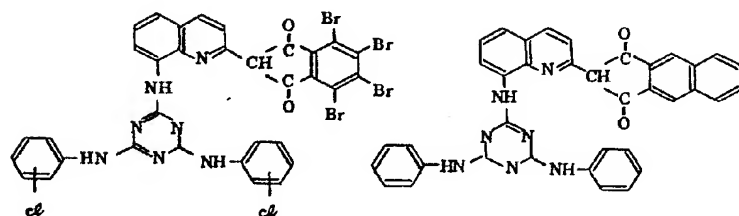
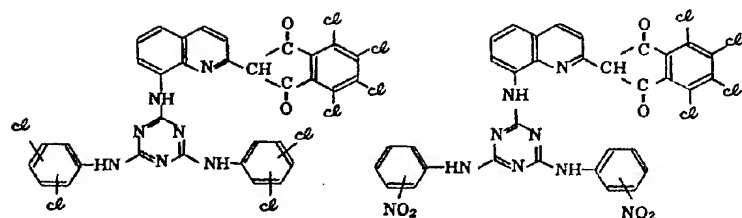
本発明に用いられる着色用の化合物は上記の製造法より自ら明らかとなるが、代表的なものの構造式は例えば以下の構造式で表わされる。



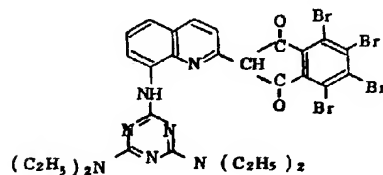
- 7 -



- 9 -



- 8 -



本発明においては、上記の構造式を有する化合物と共に、酸化防止剤、紫外線防止剤、金属石けの如き分散剤等を併用することにより耐光性、着色力などの点で一層の効果をあげうる場合がある。

本発明方法に用いられる高分子材料としてはポリオレフィン系、ポリスチレン系、ポリアクリロニトリル系、ポリアクリレート系、ポリ塩化ビニール系、ポリアセタール系、ポリカーボネート系、アミノ樹脂系、酢酸纖維素系、セルロース系、エポキシ樹脂系、ポリアミド系、ポリエステル系などの一般的な有機高分子材料があげられる。

本発明を実施するには、前記一般式〔I〕で示される化合物の所要量を高分子材料に配合するこ

- 10 -

とにより着色することが出来る。例えば一般式(I)で示される化合物を高分子材料に配合して加熱混練し、押出成型法、射出成型法、カレンダー成型法などの通常の成型加工法によりフィルム、シート、繊維、パイプ、ペレット等の成型品やその他の成型品に加工し黄色に着色することが出来る。

またモノマー、プレポリマーに一般式(I)で示される化合物を配合して重合硬化させるキャスト成型法によつて着色することもできるし、或は塗料の着色剤としていわゆるペイント、ラッカーや焼付け塗料、粉体塗料や水性エマルジョン塗料に一般式(I)で示される化合物を配合することによつて着色することもできる。また印刷用インキに一般式(I)で示される化合物を配合することによりインキの着色剤として使用することも出来る。更に一般式(I)で示される化合物を用いて繊維や織物を公知の染色方法により着色することもできる。

本発明の着色法により着色された高分子材料

-11-

色調の<sup>差</sup>はみられなかつた。

表 1

シリンダー温度(℃)	滞留時間(分)
240	5
260	5
280	5
300	5

この成型板をウエザーメーターで光照射したところブルースケールによる判定で6級であつた。本実施例に用いた上記顔料は次のようにして合成した。

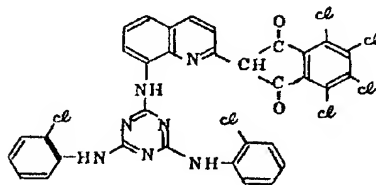
塩化シアヌル 9.2部をクロロホルム 100部に溶解し、氷冷下8-アミノキノリン 15.8部を含むクロロホルム溶液を滴加し、生成する沈澱を濾別・水洗した後、アセトンで洗浄して塩化-ネートリアジニルキノリン誘導体 14.9部を得た。この生成物 30.6部に、α-クロルアニリン 5.1部を加えると発熱して反応し、シアニリノ-ネートリアジニルキノリン誘導体 4.0部が得られた。

-13-

は、すぐれた耐熱性、耐光性のある鮮明な色調を保有し、非常にすぐれた着色効果を有する。次に実施例を示す。なお、例中の部は重量部である。

#### 実施例 1

下記構造式で表わされるキノフタロニル-ネートリアジン顔料 1部、分散剤としてステアリン酸亜鉛 1部、およびルチル型酸化チタン 10部をポリエチレン樹脂 2000部に配合し、230で溶融押出機により混合押出しし、黄色に着色したペレットを得た。



このペレットを下記表 1 に示した条件で射出成型して成型板を得た。この際、射出条件下での

-12-

シアニリノ-ネートリアジニルキノリン誘導体 4.0部とテトラクロル無水クタル酸 28.3部をα-クロルナフタレン中で250℃に2時間加熱すると橙色の沈澱が析出した。これを濾別したのち熱ジメチルホルムアミドで2回洗浄して橙色の上記顔料 4.0部を得た。該顔料のジメチルホルムアミド中の可視スペクトル吸収極大は426mμ、融点は360℃以下であり元素分析値は表-1の通りであつた。

表-1 C<sub>33</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>としての元素分析

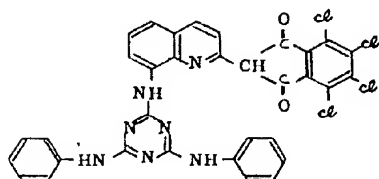
	元素分析値 (%)			
	C	H	N	Cl
実測値	52.23	2.35	12.78	28.25
計算値	52.40	2.27	12.97	28.13

#### 実施例 2

下記構造式で表わされるキノフタロニル-ネートリアジン顔料 0.3部をポリスチレン樹脂 200部に配合し230℃で溶融押出機により混合押出しし、黄色に着色したペレットを得た。

-14-

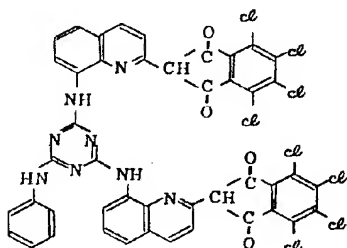
このペレットをシリンダー温度240℃で、常法により射出成型し、成型板を得た。この成型板をウエザーメーターで光照射しブルースケールで判定した結果、6級の耐光性を示した。



#### 実施例 3

下記構造式で表わされるトリキノフタロニル-  
ートリアジン顔料2部とジ- (2-エチル  
ヘキシル) -フタレート300部をポリ塩化ビ  
ニル樹脂700部と混合したのち二本ロールで  
155~160℃で練合せ黄色シートを得た。この  
着色シートを無色の軟質塩化ビニルシート2枚  
の間にはさみ、80℃で1 kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ  
て24時間放置した所、無色シートへの着色移  
行は認められなかつた。

-15-

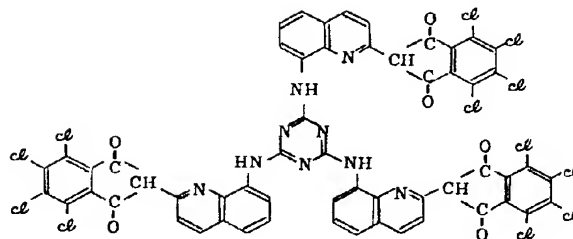


#### 実施例 4

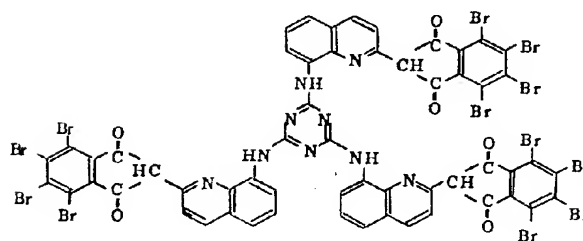
下記構造式で表わされるジキノフタロニル-  
ートリアジン顔料3部をポリカーボネート樹  
脂150部に配合し、260~265℃で溶融押出  
しし、黄色に着色したペレットを得た。

このペレットをシリンダー温度280℃で常  
法により射出成型し成型板を得た。この成型板  
をウエザーメーターで光照射し、ブルースケ  
ールにより判定した結果5級であつた。

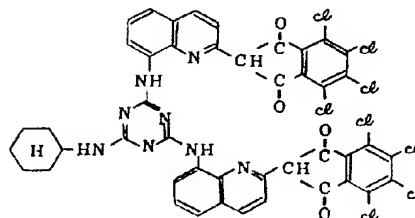
-17-



又下記構造式で表わされる顔料についても同  
様の耐移行性にすぐれた黄色シートが得られた。

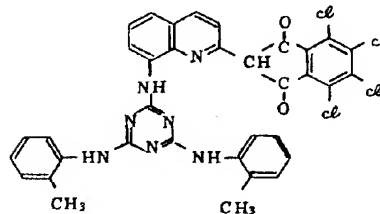


-16-



#### 実施例 5

下記構造式で表わされるキノフタロニル-  
ートリアジン顔料2部とルチル型酸化チタン5部、  
紫外線防止剤1部をABS樹脂1000部に配合  
し、溶融押出機により220~230℃で混合押出  
しし、黄色に着色したペレットを得た。



-18-

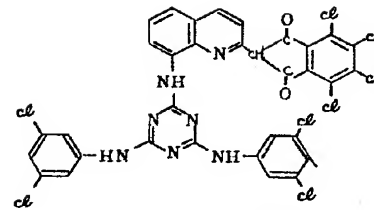
このペレットを表2に示す条件下で射出成型して鮮明な黄色に着色した成型板を得た。この際各射出条件間での色調の差は認められなかった。

表 2

シリンダー温度(℃)	滞留時間(分)
220	2
250	2
280	2

## 実施例 6.

下記構造式で表わされるキノフタロニル-オートリアジン顔料0.6部とルチル型酸化チタン3部をポリプロピレン樹脂600部に配合し溶融押出機により220~230℃で混合押出しし、黄色に着色したペレットを得た。



このペレットを表3に示す条件下で射出成型し鮮明な黄色の成型板を得た。この際射出条件下での色の差は認められず、すぐれた耐熱性を示した。

表 3

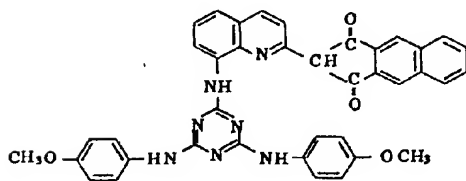
シリンダー温度(℃)	滞留時間(分)
230	10
"	20
"	30
250	10
"	20
"	30

## 実施例 7.

下記構造式を有するベンゾキノフタロニル-

-19-

オートリアジン顔料0.5部を予備重合を行つたメチルメタクリレートシラップ500部に添加混合し、この着色シラップをガラスセル中に注入して50~70℃で6時間、ついで100~120℃で3時間重合させたのち冷却剝離させて堅牢な黄色ポリメチルメタクリレート樹脂板を得た。



## 実施例 8.

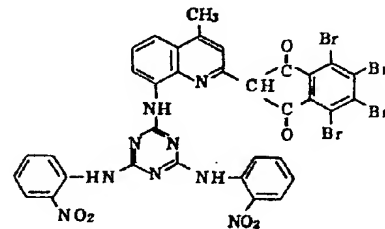
下記構造式を有するキノフタロニル-オートリアジン顔料1部、炭酸カルシウム386部、ステアリン酸亜鉛4部、スチレンモノマー25部、微粉末ポリスチレン35部をボールミルで混合し、これにガラス繊維300部、イソフタル酸型不飽和ポリエステル240部、水酸化カルシウム10部を混合して重合開始剤を加えて

-21-

-20-

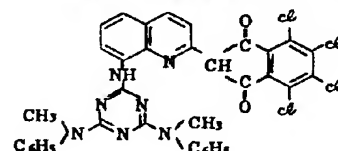
180℃で加熱成型した。

黄褐色に着色した強化ポリエステル成型品が得られた。



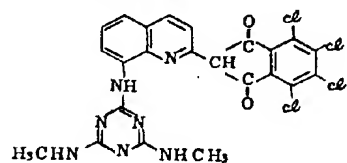
## 実施例 9.

下記構造式を有するキノフタロニル-オートリアジン顔料18部、市販メラミン-アルキッド塗料282部をポットミルで40時間ミリング後、ポットから取出し、シンナーで薄めてブリキ板にスプレー塗装し、15分間放置後130℃で30分間焼付け鮮明な黄色の塗装板を得た。



-22-

下記構造式を有するキノフトロニル-α-トリアジン染料1部を高級アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ3部を含む水3000部中に均一に分散し、α-フェニルフェノール4部を加えた。この染浴中にポリエステル繊維100部を浸漬し100~120℃で2時間染色した。染色後水洗し高級アルコール硫酸エステル4部を含む水3000部中で70℃、20分間ソーピングして黄色の染色物を得た。



特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前田 純 博

